

10/070978
CT/JP00/06047 #2

日本国特許庁

06.09.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

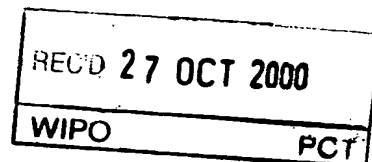
Jp00/6047

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月14日



出願番号
Application Number:

平成11年特許願第260186号

出願人
Applicant(s):

ダイキン工業株式会社

4

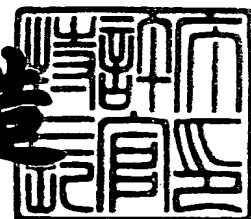
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083214

【書類名】 特許願
 【整理番号】 167365
 【提出日】 平成11年 9月14日
 【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 20/24
 C09K 3/18

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

【氏名】 山口 史彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

【氏名】 梶澤 誠

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

【氏名】 林 和則

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号梅田センター
 ビル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717866

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 グラフトポリマー、その製法およびそれを用いた溶液型撥水撥油剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フルオロアルキル基を含有する枝ポリマーが、 $-C(=O)NH-$ 基を有する結合を介して幹ポリマーと結合されているグラフトポリマー。

【請求項 2】 $-C(=O)NH-$ 基を有する結合が、枝ポリマーを構成する連鎖移動剤の活性水素基と、幹ポリマーを構成するモノマーに含まれているイソシアネート基との反応によって形成されている請求項 1 に記載のグラフトポリマー。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載のグラフトポリマーを含んでなる溶液型撥水撥油剤組成物。

【請求項 4】 イソシアネート基含有ビニルモノマーを枝ポリマーに反応させて得たマクロモノマーと、共重合可能なモノマーを共重合させて幹ポリマーを形成することからなる請求項 1 に記載のグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 5】 イソシアネート基含有ビニルモノマーと共重合可能なモノマーを共重合させることによって得られた幹ポリマーに、枝ポリマーを反応させることからなる請求項 1 に記載のグラフトポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、グラフトポリマー、その製造方法およびそれを用いた溶液型撥水撥油剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

フロンの規制および環境問題の観点から、撥水撥油剤製品の溶媒は、ハロゲン系溶剤、例えば、R 1 1 3 から石油系溶剤にシフトしつつある。しかし、溶媒を変更しただけでは低温で製品が凝固又は析出する問題がある。特に芳香族系化合物の含有率が少ない溶剤など低溶解性石油溶剤を使用して、撥水撥油剤製品を希

釈した場合に、析出又は濃度分布が発生する問題がある。

撥水撥油剤組成物に高い製品安定性および希釈安定性を与えるために、撥水撥油剤有効成分におけるフッ素濃度を低くすると、撥水撥油性能が低下する。

特公昭 61-50082 号公報は、OH 基の反応性を利用したグラフト重合により得られたグラフトポリマーからなる撥水撥油剤を開示しているが、水酸基がポリマー中に残存するため、グラフトポリマーは撥水性が不十分である。

特開平 06-228534 号公報は、フッ素系グラフト共重合体からなる撥水撥油剤を開示しているが、幹ポリマーがフッ素系ポリマーであるため、フッ素系グラフト共重合体は石油系溶剤への溶解性が不十分である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、フッ素量が少なくても高い撥水撥油性を有し、石油系溶剤への溶解性およびハジキ効果の両方を有するグラフトポリマーを得ることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、枝ポリマーがフッ素系ポリマーであり、幹ポリマーの主成分が非フッ素系（炭化水素系）ポリマーであるグラフトポリマーが、高い撥水性および良好な石油系溶剤への溶解性を有することを見出した。

【0005】

本発明は、フルオロアルキル基を含有する枝ポリマーが、 $-C(=O)NH-$ 基を有する結合を介して幹ポリマーと結合されているグラフトポリマーを提供する。

また、本発明は、上記グラフトポリマーを含んでなる溶液型撥水撥油剤組成物を提供する。

【0006】

本発明のグラフトポリマーは、幹ポリマーのイソシアネート基部分に、枝ポリマーがグラフト化されたグラフトポリマーである。

幹ポリマーは、イソシアネート基含有ビニルモノマーから誘導された繰り返し単位および他の共重合可能なモノマーから誘導された繰り返し単位を有する。

イソシアネート基含有ビニルモノマーから誘導された繰り返し単位に存在するイソシアネート基が枝ポリマーの活性水素基と反応して、枝ポリマーと結合する。

【0007】

イソシアネート基含有ビニルモノマーとは、炭素-炭素二重結合およびイソシアネート基を有する化合物を意味する。一般に、イソシアネート基含有ビニルモノマーにおいて、炭素-炭素二重結合およびイソシアネート基の数は1である。イソシアネート基含有ビニルモノマーの分子は、通常、分子の一末端に炭素-炭素二重結合、他末端にイソシアネート基を有する。

【0008】

イソシアネート基含有ビニルモノマーの例は、

(i) イソシアネート基含有(メタ)アクリレートエステル

(ii) 式: $H_2C=C(R^{11})-A^1-NCO$

[R^{11} : Hまたは炭素数1~20(例えば、1~10)の直鎖状、分岐状もしくは環状炭化水素基(例えば、アルキル基)、 A^1 : 直接結合または炭素数1~20の炭化水素基]

で示されるビニルイソシアネート、または

(iii) イソシアネート基を2つ有する化合物(iii-1)と、炭素-炭素二重結合および活性水素を有する化合物(iii-2)との反応物である。

【0009】

イソシアネート基含有(メタ)アクリレートエステル(i)としては、

$H_2C=C(R^{12})COO(CH_2CH_2O)_n(CH_2)_m-NCO$

[R^{12} : Hまたは CH_3 、 n : 0~20、 m : 1~20]

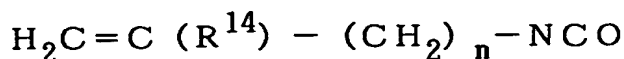
(例えば、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート)が挙げられる。

【0010】

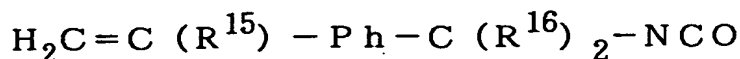
ビニルイソシアネート(ii)としては、

$H_2C=C(R^{13})-NCO$

[R¹³: 炭素数 1~20 (例えば、1~10) の直鎖状、分枝状もしくは環状炭化水素基 (例えば、アルキル基、またはシクロヘキシル基)]



[R¹⁴: H または炭素数 1~20 (例えば、1~10) の直鎖状、分枝状もしくは環状炭化水素基 (例えば、アルキル基、またはシクロヘキシル基)、n: 2~20]



[R¹⁵: H または CH₃、R¹⁶: H または CH₃、Ph: フェニレン基]
が挙げられる。

【0011】

イソシアネート基を 2 つ有する化合物 (iii-1) としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、イソフロロレンジイソシアネートが挙げられる。

【0012】

炭素-炭素二重結合および活性水素を有する化合物 (iii-2) (以下、「活性水素を有するモノマー」ともいう) としては、

ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、



[R¹⁷: H または CH₃、n=2~20]、

アミノエチル (メタ) アクリレート

が挙げられる。

【0013】

イソシアネート基を 2 つ有する化合物 (iii-1) と、活性水素を有するモノマー (iii-2) の反応は、溶媒 (特に、非プロトン性溶媒、例えばエステル系溶媒) 中で、要すればジブチルスズジラウレート等の触媒を用いて行ってもよい。反応において、活性水素を有するモノマー (iii-2) の量は、イソシアネート基を 2 つ有する化合物 (iii-1) に対して 1.0~2.0 当量、好ま

しくは 1.0~1.7 当量であってよい。

【0014】

イソシアネート基含有ビニルモノマーの量は、幹ポリマーの 1~30 重量%、例えば 2~10 重量%であることが好ましい。

【0015】

幹ポリマーを構成する他の共重合可能なモノマーは、付加重合性モノマー（すなわち、炭素-炭素二重結合を有する化合物）であれば何でも良く、非フッ素系モノマーまたはフッ素系モノマーのいずれであってもよい。フッ素系モノマーの量は、幹ポリマーの 50 重量%以下、例えば 10 重量%以下であることが好ましい。幹ポリマーには、フッ素系モノマーが存在しなくてもよい。

【0016】

非フッ素系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリレートエステルが挙げられる。（メタ）アクリレートエステルは、（メタ）アクリル酸と、脂肪族アルコール、例えば、一価アルコールまたは多価アルコール（例えば、2 価アルコール）とのエステルであってもよい。

非フッ素系モノマーとしては、例えば以下のものを例示できる。

【0017】

2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレン（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートグリシジルメタクリレート、ヒドロキシプロピルモノメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレート、 β -アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、 β -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、2-アクリロイロキシエ

チル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、グルコシルエチルメタクリレート、メタクリルアミド、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート等の(メタ)アクリレート類；スチレン、p-イソプロピルスチレン等のスチレン類；(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の(メタ)アクリルアミド類；ビニルアルキルエーテル等のビニルエーテル類。

【0018】

さらに、エチレン、ブタジエン、酢酸ビニル、クロロブレン、塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルアルキルケトン、無水マレイン酸、N-ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

また、非フッ素系モノマーは、ケイ素系モノマー（例えば、(メタ)アクリロイル基含有アルキルシラン、(メタ)アクリロイル基含有アルコキシシラン、(メタ)アクリロイル基含有ポリシロキサン）であってよい。

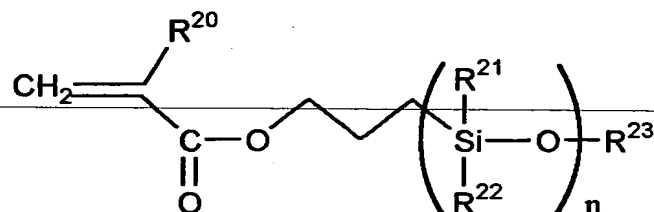
【0019】

ケイ素系モノマーとしては、(メタ)アクリロキシトリアルキルシラン、(メタ)アクリロキシトリアルコキシシラン、(メタ)アクリロキシポリシロキサン、(メタ)アクリロキシプロピルトリアルキルシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルポリシロキサン、アリルトリアルキルシラン、アリルトリアルコキシシラン、アリルポリシロキサン、ビニルトリアルキルシラン、ビニルトリアルコキシシラン、ビニルポリシロキサンが挙げられる。

【0020】

(メタ)アクリロキシプロピルポリシロキサンは、

【化 1】



〔式中、 R^{20} : H または CH_3 、 R^{21} : H または CH_3 、 R^{22} : H または CH_3 、 R^{23} : H または CH_3 、 $n = 1 \sim 100$ 〕

(例えば、(メタ) アクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン)

であってよい。

【0021】

上記の非フッ素系モノマーは2種以上を混合して用いることもできる。

幹ポリマーを構成するフッ素系モノマーの例は、下記の枝ポリマーを構成するフッ素系モノマーの下記の例(例えば、フルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート、フッ素化オレフィン)と同様のものである。フッ素系モノマーは、例えば含フッ素メタクリレートまたはアクリレートであってよい。

幹ポリマーは、ブロックポリマーであっても、ランダムポリマーであってもよい。

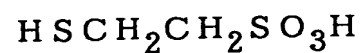
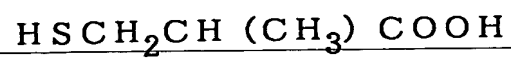
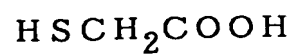
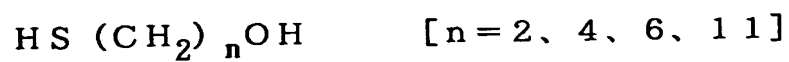
【0022】

枝ポリマーは、連鎖移動剤、フルオロアルキル基含有ビニルモノマー、ならびに要すれば他のフッ素系モノマーおよび非フッ素系モノマーを用いて形成されている。

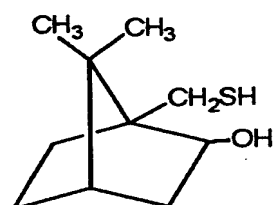
【0023】

連鎖移動剤は、両末端に活性水素基を有する連鎖移動剤、例えば活性水素基を有するアルキレンチオール連鎖移動剤または活性水素基を有するアリール連鎖移動剤であってよい。活性水素基としては、 OH 、 NH_2 、 SO_3H 、 NHOH 、 COOH 、 SH が挙げられる。アルキレンチオールのアルキレン基の炭素数は、1～20であってよい。

アルキレンチオール連鎖移動剤の例は次のとおりである。



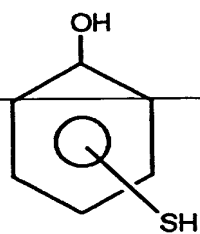
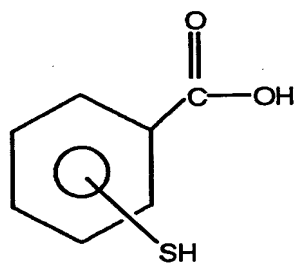
【化 2】



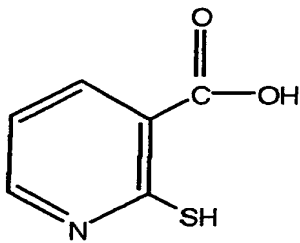
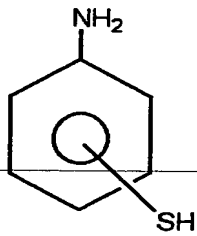
【0024】

アリール連鎖移動剤の例は次のとおりである。

【化 3】



【化4】



【0025】

連鎖移動剤の活性水素基は、幹ポリマーのイソシアネート基と反応して -NH-C(=O)- 結合（アミド結合）を形成する。活性水素基が OH 基である場合は、ウレタン結合（ -NH-C(=O)-O- ）を形成する。活性水素基が NH_2 基である場合は、ウレア結合（ -NH-C(=O)-NH- ）を形成する。連鎖移動剤1.0当量に対して、幹ポリマーのイソシアネート基の量が1.0～2.0当量、例えば1.0～1.7当量であることが好ましい。

【0026】

連鎖移動剤の量は、枝モノマーの量に対してモル比で、0.05～0.7、好ましくは0.1～0.6であってよい。枝モノマーを重合して得られた枝ポリマーの1つの末端には、連鎖移動剤が結合している。連鎖移動剤は、枝ポリマーの鎖の長さを調節できる。

【0027】

枝ポリマーを形成するフルオロアルキル基含有ビニルモノマーは、フルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートであってよい。

フルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートは、次の一般式で表されるものであってよい。

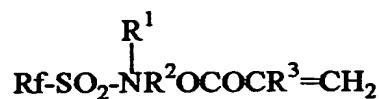


[式中、Rfは炭素数3～21のフルオロアルキル基、R¹⁸は水素またはメチル基、A²は2価の有機基である。]

フルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば以下のものを例示できる。

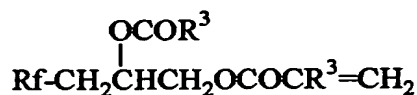
【0028】

【化5】



【0029】

【化6】



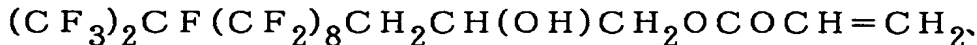
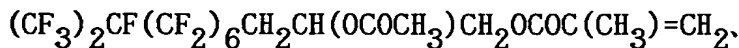
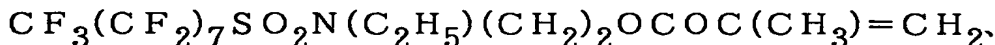
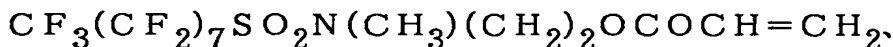
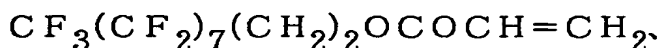
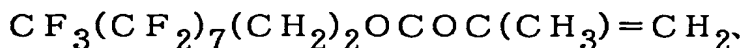
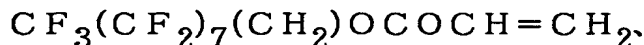
【0030】

[式中、Rfは炭素数3～21のフルオロアルキル基、R¹は水素または炭素数1～10のアルキル基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリーレン基、nは1～10の整数で

ある。]

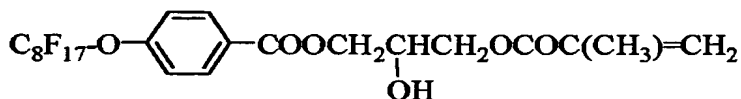
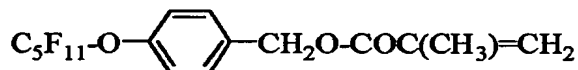
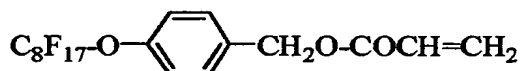
【0031】

フルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートの具体例は次のとおりである。



【0032】

【化7】



【0033】

上記のフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートは2種以上を混合して用いることももちろん可能である。

枝ポリマーにおいては、他のフッ素系モノマーを使用してもよい。他のフッ素系モノマーとしては、フッ素化オレフィン（炭素数、例えば3～20）、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$ などが挙げられる。

【0034】

枝ポリマーにおいては、非フッ素系モノマーを使用してもよい。枝ポリマーにおいて使用される非フッ素系モノマーの例としては、幹ポリマーにおいて使用される非フッ素系モノマーと同様のものが挙げられる。枝ポリマーにおける非フッ素モノマーは、(メタ)アクリレートエステル、例えば、脂肪族一価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルであってよい。

【0035】

枝ポリマーにおける非フッ素系モノマーの量は、枝ポリマーに対して、80重量%以下、例えば、50重量%以下、特に30重量%以下であってよい。

枝ポリマーは、ブロックポリマーであっても、ランダムポリマーであってもよい。枝ポリマーの重合度は、連鎖移動剤1分子に対し3~25分子、好ましくは4~20分子のモノマーであってよい。

【0036】

グラフトポリマーは、幹ポリマーおよび枝ポリマーを有する。幹ポリマーと枝ポリマーの重量比は、5:95~95:5、好ましくは10:90~90:10、特に30:70~70:30であってよい。

グラフトポリマーの数平均分子量(GPC、スチレン換算、THF中)は、5000~200000、好ましくは5000~100000であってよい。

【0037】

本発明のグラフトポリマーの製造は、

(A) イソシアネート基含有ビニルモノマーを枝ポリマーに反応させて得たマクロモノマーと、共重合可能なモノマー(幹モノマー)を共重合させて幹ポリマーを形成することからなる方法(枝ポリマーの存在下で幹モノマーを重合する方法)、または

(B) イソシアネート基含有ビニルモノマーと共重合可能なモノマーを共重合させることによって得られた幹ポリマーに、枝ポリマーを反応させることからなる方法(枝ポリマーと幹ポリマーを別個に重合する方法)のどちらで行ってもよい。

【0038】

方法(A)は、以下の工程からなる：

(A-1) 枝ポリマーの構成成分である連鎖移動剤、フルオロアルキル基含有ビニルモノマー、ならびに要すれば他のフッ素系モノマーおよび非フッ素系モノマーを重合して枝ポリマーを得る；

(A-2) 得られた枝ポリマーと、イソシアネート基含有ビニルモノマーを反応させ、マクロモノマーを得る；

(A-3) マクロモノマーを、幹ポリマーを構成する共重合可能なモノマーと重合して、グラフトポリマーを得る。

【0039】

方法(B)は、以下の工程からなる：

(B-1) 幹ポリマーの構成成分であるイソシアネート基含有ビニルモノマーと共重合可能なモノマーを重合して、NCO基含有幹ポリマーを得る；

(B-2) 得られた幹ポリマーに、別に合成した枝ポリマーをグラフト化して、グラフトポリマーを得る。

【0040】

枝ポリマーの重合工程(A-1)および幹ポリマーの重合工程(A-3およびB-1)は、溶媒中で、重合開始剤を用いて、70～80℃の温度で行ってよい。重合時間は、一般に2～12時間である。

【0041】

重合開始剤は、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジtert-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシドピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが用いられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、1～10重量部の範囲が好ましい。

【0042】

重合溶媒は、極性溶媒、炭化水素系溶媒、およびそれらの混合溶媒のいずれであってもよい。イソシアネート基が反応系に存在する場合(すなわち、工程(A-2)、(B-1)および(B-2))において、アルコール系溶媒などの活性水素基を持つプロトン性溶媒は使用できない。

【0043】

極性溶媒は、分子中に極性基を有する溶媒である。極性基は、水酸基、カルボキシル基、エステル基、アシル基、エーテル酸素基などである。極性溶媒としては、アルコール系溶媒、グリコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が挙げられる。

【0044】

炭化水素系溶媒は、炭素と水素のみからなる溶媒であってよい。炭化水素系溶媒は、脂肪族炭化水素であってよい。炭化水素溶媒の例は、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルペンタン、2-エチルペンタン、イソパラフィン系炭化水素、流動パラフィン、デカン、ウンデカン、ドデカン、ミネラルスピリット、ミネラルターペンなどである。場合によっては、芳香族溶媒を使用してもよい。

【0045】

アルコール系溶媒の例は、ブチルアルコール、イソプロピルアルコールなどである。グリコール系溶媒の例は、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、およびこれらのアセテートなどである。エステル系溶媒の例は、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの一塩基酸エステル、コハク酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどの二塩基酸エステルなどである。ケトン系溶媒の例は、メチルイソブチルケトン (MIBK)、メチルエチルケトン、アセトンなどである。

【0046】

炭化水素系溶媒と極性溶媒の混合物を使用しても良い。炭化水素系溶媒と極性溶媒の重量比は、100:0~0:100、例えば5:95~95:5であってよい。

【0047】

枝ポリマーを構成する連鎖移動剤の活性水素基と、幹ポリマーを構成するモノマーに含まれているイソシアネート基との反応工程 (A-2 および B-2) は、

溶媒中で、30～65℃の温度で行ってよい。反応時間は、一般に2～24時間である。

溶媒は、上記の重合溶媒であってよいが、アルコール系溶媒などの活性水素基を持つプロトン性溶媒は使用できない。

【0048】

グラフトポリマーの有機溶媒溶液は、溶液型撥水撥油剤組成物である。

本発明の撥水撥油剤組成物には、必要に応じて他の撥水撥油剤や柔軟剤、帯電防止剤、架橋剤、防しわ剤などの添加剤を配合してよい。

【0049】

本発明の撥水撥油剤組成物で処理される被処理物としては、種々の物が挙げられる。被処理物の例は、繊維製品、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびプラスターなどである。繊維製品の例は、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリルニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、或いはこれらの混合繊維である。本発明の撥水撥油剤組成物を非処理物に適用するには、浸漬塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。

【0050】

またさらに本発明の撥水撥油剤組成物は、たとえば噴射剤を添加してエアゾールとして用いることができる。噴射剤としては、炭素数1または2のフルオロアルカンもしくはクロロフルオロアルカン、LPGガス、ジメチルエーテル、窒素ガスまたは炭酸ガスが好ましくあげられる。炭素数1または2のフルオロアルカンもしくはクロロフルオロアルカンの代表例としては、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、クロロジフルオロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、これらの2種類以上の混合物などがあげられる。噴射剤の量は溶媒を含む表面処理剤組成物の合計重量に対して0.05～2倍であることが好ましい。

エアゾールは、容器内部の液体を外部に噴射する機構を有する容器、例えばエ

アゾール容器、スプレー容器などに収容される。

【0051】

【実施例】

以下に実施例をもって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではないことはいうまでもない。

【0052】

特性は、次のようにして測定した。

撥水撥油性

重合体溶液を、固形分濃度が0.8重量%になるようミネラルスピリットで希釈し、ハンドスプレーでしっとりぬれる程度に布に塗布する。布としては、ポリエステル布、ポリエステル／綿混紡布および綿布を使用する。室温で10時間乾燥後、以下の方法で、撥水性および撥油性を評価する。

【0053】

撥水性はJIS-L-1092(1998)のスプレー法による撥水性No. (下記表1参照)をもって表す。

撥油性はAATCC-TM118によって下記表2に示す試験溶液を試験布上、2箇所数滴たらし、30秒後の浸透状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が与える撥油性の最高点を撥油性とする。

【0054】

【表1】

表1

| 撥水性No. | 状 態 |
|--------|------------------|
| 5 | 表面に付着湿潤のないもの |
| 4 | 表面にわずかに付着湿潤を示すもの |
| 3 | 表面に部分的湿潤を示すもの |
| 2 | 表面に湿潤を示すもの |
| 1 | 表面全体に湿潤を示すもの |

【0055】

【表2】

表 2

| 撥油性 | 試験溶液 | 表面張力 (dyne/cm, 25℃) |
|-----|--------------------------------|---------------------|
| 8 | n-ヘプタン | 20.0 |
| 7 | n-オクタン | 21.8 |
| 6 | n-デカン | 23.5 |
| 5 | n-ドデカン | 25.0 |
| 4 | n-テトラデカン | 26.7 |
| 3 | n-ヘキサデカン | 27.3 |
| 2 | n-ヘキサデカン 35 / ヌジオール 65 混合溶液 | 29.6 |
| 1 | ヌジオール | 31.2 |
| 0 | 1 に及ばないもの | — |

【0056】

製品安定性

重合体溶液をミネラルスピリットで 15 重量%の濃度に調整した後に、-5℃で 1 ヶ月保存し、固化又は析出を生ずるかを評価する。

○： 均一な液状を保つ

×： 固化又は析出

【0057】

希釈安定性

重合体溶液を溶剤（n-デカン）で、固形分濃度 0.8 重量%になるように希釈し、-5℃で 1 ヶ月保存し、固化又は析出を生ずるかを評価する。

○： 均一な液状で透明

△： 濁りがあるが、均一で使用可能なレベル

×： 析出又は固化

【0058】

合成例 1（イソシアネート基含有ビニルモノマーの合成）

滴下漏斗を装着した、500 ml の三口フラスコに

2, 4-トリレンジイソシアネート

100 g

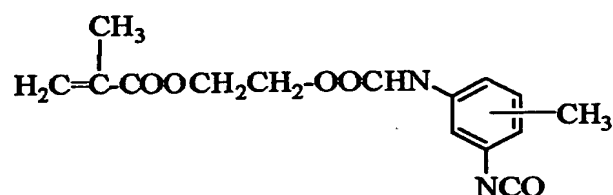
| | |
|--------------|-------|
| 酢酸エチル | 100 g |
| ジブチルスズジラウレート | 0.1 g |

を投入し、50℃～55℃で振とうしながら

| | |
|-----------------|------|
| ヒドロキシエチルメタクリレート | 90 g |
| 酢酸エチル | 90 g |

を滴下漏斗から15分かけて滴下し8時間反応させて、以下に示すイソシアネート基含有ビニルモノマー (a) を得た：

【化8】



【0059】

実施例 1

1000mlガラス製重合サンプル中に以下のものを投入し、窒素雰囲気下で、振とうしながら75℃で8時間反応させ、枝ポリマーを得た。

| | |
|---|--------|
| メルカプトエタノール | 3 g |
| $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (FA) | 95 g |
| [平均 $n = 3.5$] | |
| ステアリルメタクリレート (StMA) | 5 g |
| アゾイソブチロニトリル | 0.17 g |
| 酢酸エチル | 120 g |

反応後においてガスクロマトグラフィーによるモノマー消費率は100%であった。NMRによればポリマー中の各成分の組成比 (モル比) はメルカプトエタノール : FA : StMA = 1.0 : 4.8 : 0.8であった。

【0060】

次に、温度を55℃～60℃に温度を下げ、空気雰囲気下で、2-イソシアナトエチルメタクリレート (2-EHMA) 9 g とジブチルスズジラウレート 0.1 g を投入

し、振とうしながら 5 5 ° C ~ 6 0 ° C で 8 時間反応させ、マクロモノマーを得た。
反応後において I R スペクトルの N C O 基の吸収ピークはほとんど消失していた。

次にマクロモノマーに以下のものを加え、窒素雰囲気下で振とうしながら 7 5 ° C で、8 時間反応させ、グラフトポリマーを得た。

| | |
|---|---------|
| 2-エチルヘキシルメタクリレート (2EHMA) | 1 0 0 g |
| 無水マレイン酸 (MAN) | 1 0 g |
| 酢酸エチル | 5 1 5 g |
| t e r t -ブチルパーオキシピバレート (日本油脂製、パーブチル P V) | 9 g |

反応後においてガスクロマトグラフィーによるモノマー消費率は 1 0 0 % であった。G P C によれば、得られた重合体の数平均分子量は 8 , 0 0 0 であった。

得られた重合体溶液について、撥水撥油性、製品安定性および希釈安定性を測定した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 6 1 】

実施例 2

2-イソシアナトエチルメタクリレートの代わりに、合成例 1 で製造されたイソシアネート基含有ビニルモノマー (a) の溶液 (5 0 重量%) 3 8 g を用いる以外は、実施例 1 と同様にして合成した。

枝ポリマーおよびグラフトポリマーのそれぞれの製造において、モノマー消費率は 1 0 0 % であった。マクロモノマー化反応後の I R スペクトルの N C O 吸収はほとんど消失した。G P C によれば、得られた重合体の数平均分子量は 8 5 0 0 であった。

得られた重合体溶液について、撥水撥油性、製造安定性および希釈安定性を測定した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 6 2 】

実施例 3 ~ 6

表 3 に示すモノマーを用いる以外は、実施例 1 の手順を繰り返した。

枝ポリマーおよびグラフトポリマーのそれぞれの製造において、モノマー消費

率は100%であった。マクロモノマー化反応後のIRスペクトルのNCO吸収はほとんど消失した。GPCによれば、それぞれの重合体の数平均分子量は、実施例3では9300、実施例4では9000、実施例5では8600、実施例6では8000であった。

得られた重合体溶液について、撥水撥油性、製造安定性および希釈安定性を測定した。結果を表5に示す。

【0063】

比較例1

1. 0当量の2-イソシアナトエチルメタクリレートと0.7当量のメルカプトエタノールをジブチルスズジラウレート0.1gの存在下酢酸エチル中50℃で12時間反応させた。

次いで、得られた反応物（イソシアネート基含有ビニルモノマーとメルカプトエタノールの反応物）5.5gに、以下のものを加え、窒素雰囲気下で振とうしながら75℃で、8時間反応させ、ポリマーを得た。

$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (FA) 42.7g

[平均 $n = 3.5$]

ステアリルメタクリレート (StMA) 2.3g

2-エチルヘキシルメタクリレート (2EHMA) 45.0g

無水マレイン酸 (MAN) 4.5g

酢酸エチル 515g

tert-ブチルパーオキシビバレート 9g

(日本油脂製、パーブチルPV)

得られた重合体はグラフトポリマーではなかった。GPCによれば、得られた重合体の数平均分子量は、15,000であった。

得られた重合体溶液について、撥水撥油性、製品安定性および希釈安定性を測定した。結果を表5に示す。

【0064】

比較例2

イソシアネート基含有ビニルモノマーとメルカプトエタノールの反応物として

、1.0当量の合成例1のイソシアネート基含有ビニルモノマー(a)の反応混合物に0.7当量のメルカプトエタノールを酢酸エチル中50℃で12時間反応させた反応物を用いて、表4に示すモノマーを用いる以外は、比較例1と同様の手順を繰り返した。

得られた重合体はグラフトポリマーではなかった。GPCによれば、得られた重合体の数平均分子量は14,000であった。

得られた重合体溶液について、撥水撥油性、製造安定性および希釈安定性を測定した。結果を表5に示す。

【0065】

比較例3～6

表4に示すモノマーを用いる以外は、比較例1と同様の手順を繰り返した。

比較例3～6で得られた重合体はグラフトポリマーではなかった。GPCによれば、それぞれ得られた重合体の数平均分子量は、比較例3では18000、比較例4では16000比較例5では19500、比較例6では16000であった。

得られた重合体溶液について、撥水撥油性、製造安定性および希釈安定性を測定した。結果を表5に示す。

【0066】

【表 3】

表 3 モノ量 (g)

| | 枝ポリマー | | | | 幹ポリマー | | | |
|-------|-----------|----|--------|--------|-------|-----------|---------|---------------------------|
| | マクロモノマー | | | | | | | |
| | メカブトエタノール | FA | S t MA | 2-EHMA | THFMA | 2-メタクリレート | メタクリレート | イソシアネート基含有 ビニルモノマー (a) |
| 実施例 1 | 3 | 95 | 5 | - | - | 9 | - | 100 |
| 実施例 2 | 3 | 95 | 5 | - | - | - | 38 | 100 |
| 実施例 3 | 3 | 95 | 5 | - | - | 9 | - | 110 |
| 実施例 4 | 3 | 90 | 10 | - | - | 9 | - | 100 |
| 実施例 5 | 3 | 90 | - | 10 | - | 9 | - | 100 |
| 実施例 6 | 3 | 90 | - | - | 10 | 9 | - | 100 |

注)

FA: $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{OOCCH=CH}_2$ 平均 $n=3.5$

S t MA: ステアリルメタクリレート

2-EHMA: 2-エチルヘキシルメタクリレート

THFMA: テトラヒドロフルフルメタクリレート

MAN: 無水マレイン酸

イソシアネート含有ビニルモノマー (a): 合成例 1 のイソシアネート基含有ビニルモノマー (a) 50 重量% の溶液

【表 4】

表 4 モノマー量 (g)

| | FA | StMA | 2-EHMA | THFMA | MAN | イソブチル基含有ビニルモノマーと アクリルモノマーの反応物 |
|-------|------|------|--------|-------|-----|----------------------------------|
| 比較例 1 | 42.7 | 2.3 | 45.0 | - | 4.5 | 5.5 |
| 比較例 2 | 40.9 | 2.2 | 43.2 | - | 4.3 | 9.4 |
| 比較例 3 | 42.7 | 2.3 | 49.5 | - | - | 5.5 |
| 比較例 4 | 40.5 | 4.5 | 45.0 | - | 4.5 | 5.5 |
| 比較例 5 | 40.5 | - | 49.5 | - | 4.5 | 5.5 |
| 比較例 6 | 40.5 | - | 45.0 | 4.5 | 4.5 | 5.5 |

注)

FA: $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_n\text{H}$, $n=3, 4, 5$, 平均 $n=3.5$

StMA: ステアリルメタクリレート

2-EHMA: 2-エチルヘキシルメタクリレート

THFMA: テトラヒドロフルフルメタクリレート

MAN: 無水マレイン酸

【0068】

【表 5】

表 5

| | 撥水性 | | | 撥油性 | | | 製品安定性 | 希釈安定性 |
|-------|--------|----------|---|--------|----------|---|-------|-------|
| | ポリエーテル | ポリエーテル/綿 | 綿 | ポリエーテル | ポリエーテル/綿 | 綿 | | |
| 実施例 1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 6 | 6 | ○ | ○ |
| 実施例 2 | 5 | 5 | 4 | 4 | 6 | 6 | ○ | ○ |
| 実施例 3 | 5 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | ○ | ○ |
| 実施例 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 6 | 6 | ○ | ○ |
| 実施例 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 6 | 5 | ○ | ○ |
| 実施例 6 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | ○ | ○ |
| 比較例 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 0 | × | × |
| 比較例 2 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | △ | × |
| 比較例 3 | 2 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | ○ | × |
| 比較例 4 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 0 | × | × |
| 比較例 5 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 0 | × | × |
| 比較例 6 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | ○ | × |

【0069】

【発明の効果】

本発明のグラフトポリマーは、フッ素系成分と炭化水素系成分の機能を同時に発現可能である。例えば、処理物品（特に、繊維製品）の柔軟性と撥水撥油性の

はじき効果が両立でき、撥水撥油剤の溶解性とはじき効果が両立できる。

さらに、少量の撥水撥油剤でも高い撥水撥油性を付与できる。グラフトポリマーにおけるフルオロアルキル基含有ビニルモノマーの含有量が少なくても、良好な性能を発揮できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 撥水撥油性能が高く、製品安定性が高く、希釈安定性が高い溶液型撥水撥油剤組成物を提供する。

【解決手段】 フルオロアルキル基を含有する枝ポリマーが、幹ポリマーと $-C(=O)NH-$ 基を有する結合を介してグラフト化されたグラフトポリマーを用いる。

【選択図】 なし

特平 11-2601

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

 [変更理由] 新規登録

 住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

 氏 名 ダイキン工業株式会社